

OXIDE RESISTOR

Patent number: JP3159202
Publication date: 1991-07-09
Inventor: UENO FUMIO; others: 02
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- international: H01C7/10
- european:
Application number: JP19890299081 19891117
Priority number(s):

Abstract of JP3159202

PURPOSE: To obtain an oxide resistor having both large heat capacity per unit volume and sufficient surge resistivity by a method wherein at least a kind of tungsten bronze indicated by MxWO_3 or molybdenum bronze indicated by MxMoO_3 is contained in the oxide resistor.

CONSTITUTION: Tungsten powder, sodium tungstate powder, tungsten and oxide powder are mixed at the ratio of 6:5:2, a binder is added, a slurry is formed, and a sintered body is formed by heating the slurry at 600 to 1200 deg.C in an inert atmosphere. Electrodes are formed on both edge faces, and a resistor is formed. A resistor block is formed by laminating and pressure welding in series the prescribed sheets of the resistor in proportion to the intensity of abnormal voltage to be absorbed, and this resistor block is used by connecting in parallel with a breaking contact point. As a result, an oxide resistor, having both large heat capacity per unit volume and sufficient surge resistivity, can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

151 F-7955 for PTO
A-1

Sen. 10/695,617
26 refs

⑫ 公開特許公報(A) 平3-159202

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月9日

H 01 C 7/10

6835-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化物抵抗体

⑮ 特 願 平1-299081

⑯ 出 願 平1(1989)11月17日

⑰ 発 明 者 上 野 文 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 発 明 者 森 田 直 樹 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 発 明 者 柘 植 章 彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑰ 代 理 人 弁 理 士 大 胡 典 夫

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物抵抗体

2. 特許請求の範囲

$M_x W O_3$ で表されるタングステンブロンズ
または $M_x M o O_3$ で表されるモリブデンブロンズ
(ただし、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、
希土類から選ばれた少なくとも1種の元素、
xは $0 < x < 1$ なる数である。)の少なくとも1
種を含有することを特徴とする酸化物抵抗体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は酸化物抵抗体に係わり、特に、遮断器等の開閉サージの吸収に好適な酸化物抵抗体に関する。

(従来技術)

従来から、電力用遮断器の遮断接点に対して並列に抵抗体を接続して、開閉時に発生する異常電圧を抑制したり、遮断容量を増加させる技術は、

周知である。この遮断器用抵抗体としては、アルミナー炭素-粘土系の焼結体からなる抵抗体が知られている。この抵抗体は、抵抗値が約 $500 \Omega \cdot \text{cm}$ 、抵抗温度係数が -9×10^{-2} 、熱容量が $2 \text{ J/cc} \cdot \text{K}$ であって、遮断器の開閉サージ耐量が 300 J/cc の特性を有する。この抵抗体は、炭素を加えたアルミナ粘土を不活性雰囲気中で焼結することにより製造され、含まれる炭素の含有量を制御することにより、抵抗値を調整している。このために、この抵抗体は、低密度であり、しかも、単位体積あたりの熱容量が $2 \text{ J/cc} \cdot \text{K}$ と小さく、開閉サージ耐量が十分ではない。

ところで、近年の技術開発による遮断器の小型化に伴い、抵抗器の小型化が求められている。抵抗体を、小型化するためには、単位体積あたりの熱容量が大きいことが必要であり、従来の抵抗体の $2 \text{ J/cc} \cdot \text{K}$ という熱容量では、不十分である。また、このアルミナー炭素-粘土系の焼結体からなる抵抗体は、電気抵抗の温度係数が負であるために、サージ電流が流れて抵抗体の温度が上昇す

るに伴い、電気抵抗が減少してしまい、遮断器の信頼性上、問題となる。

特開昭 64-67901 号公報には、小型、低コストの厚膜抵抗体として、アルカリ土類金属のモリブデン酸塩と酸化チタンを含有する焼成体からなる厚膜抵抗体が示されている。

(発明が解決しようとする課題)

従来の遮断器用抵抗体は、単位体積あたりの熱容量が小さいために小型化することができず、しかも、その電気抵抗の温度係数が負であるために、遮断器の信頼性を損なう虞がある。

本発明の目的は、単位体積あたりの熱容量が大きく、十分なサージ耐量を有する酸化物抵抗体を提供することにある。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、 $M_x W O_3$ で表されるタングステンブロンズまたは $M_x M o O_3$ で表されるモリブデンブロンズ (ただし、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類から選ばれた少なくとも 1

また、遷移金属酸化物としては、酸化鉄 ($F e_2 O_3$ 、 $F e_3 O_4$ およびこれらの混合物)、 $N i O$ 、 $C o O$ 、 $M n O_2$ 、 $N b O_2$ の中から選ばれたものが望ましい。また、これらの酸化物の少なくとも 1 種からなる金属酸化物を用いることができる。

本発明の抵抗体は、以下の様に、タングステンブロンズまたはモリブデンブロンズの融点以下の温度で加熱、焼成して得られる焼結体から構成することができる。即ち、タングステンブロンズまたはモリブデンブロンズを形成する各種の出発原料を所定の割合で秤量、混合、粉碎した後、真空中で $800^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ の温度で、2 ～ 24 時間保持し、炉冷して、原料粉末を得る。必要に応じて不純物を除去した後、この原料粉末をボールミル等で粉碎し、上述の遷移金属酸化物を加えて混合粉碎した後、PVA 水溶液もしくは有機溶剤系のバインダーを加えて造粒してスラリーとする。このスラリーを金型成形法等により、所望の形状の成形体を作成する。この成形体を電気炉等により Ar や

種の元素、 x は $0 < x < 1$ なる数である。) の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする酸化物抵抗体である。

この酸化物抵抗体は、上記タングステンブロンズまたはモリブデンブロンズの少なくとも 1 種からなる結晶粒子と遷移金属酸化物からなる結晶粒子とで構成される複合酸化物から構成することもできる。複合酸化物中の夫々の粒子間に、粒子よりも体積抵抗率が小さいかまたは同程度の粒界相が存在してもよい。また、焼結体の粒界に存在する気孔は少ないことが好ましく、5 % 以下であることが望ましい。

本発明の酸化物抵抗体におけるタングステンブロンズとしては、 $N a_x W O_3$ 、 $K_x W O_3$ 、 $M g_x W O_3$ 、 $C a_x W O_3$ 、 $B a_x W O_3$ 、 $Y_x W O_3$ 、 $C e_x W O_3$ 等を用いることができる。また、モリブデンブロンズとしては、 $N a_x M o O_3$ 、 $K_x M o O_3$ 、 $M g_x M o O_3$ 、 $C a_x M o O_3$ 、 $B a_x M o O_3$ 、 $Y_x M o O_3$ 、 $C e_x M o O_3$ 等を用いることができる。

N_2 等の不活性雰囲気中で $600^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ に加熱して、焼成して、焼結体を得る。この焼結体の両端面は研削加工等により、平行度と平面粗度を整えられた後、溶射や焼付け法等により、電極が形成されて、抵抗体得られる。

この抵抗体は、必要に応じて、側面での沿面放電を防止するために絶縁性のガラス層やガラスセラミック層が側面に形成される。

また、本発明の抵抗体は、上記焼結体以外に、タングステンブロンズやモリブデンブロンズの融点以上に加熱した後、炉冷して得られる溶融凝固多結晶体から構成することもできる。

この様な抵抗体は、吸収する異状電圧の大きさに応じて、所定の枚数を直列に積層圧接して抵抗体ブロックとし、この抵抗体ブロックを遮断接点と並列に接続して、用いられる。

上記製法に用いられタングステンブロンズおよびモリブデンブロンズの出発原料としては、タングステン酸塩、酸化タングステン ($W O_3$)、タングステン (W) およびモリブデン酸塩、酸化

モリブデン (MoO_3)、モリブデン (Mo) が、夫々、用いられる。このタングステン酸塩およびモリブデン酸塩としては、例えば、 Na_2WO_4 、 K_2WO_4 、 MgWO_4 、 CaWO_4 、 BaWO_4 、 Y_2WO_6 、 Ce_2WO_6 、および、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2MoO_4 、 MgMoO_4 、 CaMoO_4 、 BaMoO_4 、 Y_2MoO_6 、 Ce_2MoO_6 等を用いることができる。

本発明によれば、 M_xWO_3 で表されるタングステンプロンズまたは M_xMoO_3 で表されるモリブデンプロンズの少なくとも1種を含む酸化物抵抗体により、単位体積当たりの熱容量が大きく、耐熱衝撃性に優れるため、遮断器の開閉サージ耐量が大きく、しかも、抵抗値の温度係数が正の抵抗体を得られる。従って、本発明の抵抗体を用いることにより、遮断器の小型化が実現できる。さらに、この抵抗体は、タングステンプロンズまたはモリブデンプロンズの組成式におけるMの含有量を調整することにより、その抵抗値が100～

1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ の間の任意の値に設定できる。

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1)

タングステン粉末、タングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) 粉末、酸化タングステン (WO_3) 粉末をモル比で6:5:2の割合で秤量し、ボールミルで12時間の間湿式混合した後、電気炉中でロータリーポンプにより排気しながら温度950℃で4時間加熱し、炉冷して、原料粉末を得た。この原料粉末をボールミル中で12時間湿式粉砕した後、5% PVA水溶液を3重量%添加してスラリーとした。このスラリーを148mmφ×32mmの円板状となるように1000kg/cm²の圧力で金型成形して、成形体とした。この成形体を750℃で2時間加熱して焼結して焼結体とした。この円板状の焼結体の側面に、ホウケイ酸ガラス粉末を塗布した後、焼き付けた。この焼結体の両端面を研削加工して、洗浄後、この端面にアルミ電極を溶射により、形成して、抵抗体を得た。

この酸化物抵抗体は、タングステンプロンズの結晶粒子から構成される。この抵抗体の抵抗率、抵抗温度係数、開閉サージ耐量を測定した。その結果を表に示した。

(実施例2)

タングステン粉末、タングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) 粉末、酸化タングステン (WO_3) 粉末をモル比で6:5:2の割合で秤量し、ボールミルで12時間の間湿式混合した後、電気炉中でロータリーポンプにより排気しながら温度950℃で4時間加熱し、炉冷して、原料粉末を得た。この原料粉末をボールミル中で12時間湿式粉砕するとともに、NiOを等モル添加した上で、5% PVA水溶液を3重量%添加してスラリーとした。このスラリーを148mmφ×32mmの円板状となるように1000kg/cm²の圧力で金型成形して、成形体とした。この成形体を750℃で2時間加熱して焼結して焼結体とした。この円板状の焼結体の側面に、ホウケイ酸ガラス粉末を塗布した後、焼き付けた。この焼成体の両端面を研削加工

して、洗浄後、この端面にアルミ電極を溶射により、形成して、抵抗体を得た。

この酸化物抵抗体は、タングステンプロンズからなる結晶粒子および遷移金属酸化物であるNiOの結晶粒子の複合酸化物から構成される。この抵抗体の抵抗率、抵抗温度係数、開閉サージ耐量を測定した。その結果を表に示した。

(実施例3)

モリブデン粉末、モリブデン酸ルビジウム (Rb_2MoO_4) 粉末、酸化モリブデン (MoO_3) 粉末をモル比で6:5:2の割合で秤量し、ボールミルで12時間の間湿式混合した後、電気炉中でロータリーポンプにより排気しながら温度950℃で4時間加熱し、炉冷して、原料粉末を得た。この原料粉末を用いて、実施例1と同様な方法で、同様な大きさの抵抗体を得た。

この酸化物抵抗体は、モリブデンプロンズの結晶粒子から構成される。この抵抗体の抵抗率、抵抗温度係数、開閉サージ耐量を測定し、その結果を表に示した。

(実施例4)

モリブデン粉末、モリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) 粉末、酸化モリブデン (MoO_3) 粉末をモル比で6:5:2の割合で秤量し、ボールミルで12時間の間湿式混合した後、電気炉中でロータリーポンプにより排気しながら温度950℃で4時間加熱し、炉冷して、原料粉末を得た。この原料粉末をボールミル中で12時間湿式粉砕するとともに、NiOを等モル添加した上で、5% PVA水溶液を3重量%添加してスラリーとした。このスラリーを用いて、実施例2と同様な方法で、同様な大きさの抵抗体を得た。

この酸化物抵抗体は、モリブデンブロンズからなる結晶粒子および遷移金属酸化物であるNiOの結晶粒子の複合酸化物から構成される。この抵抗体の抵抗率、抵抗温度係数、開閉サージ耐量を測定し、その結果を表に示した。

(以下余白)

表

	抵抗値 (Ωcm)	抵抗温度係数 (K^{-1})	熱容量 (J/ccK)	サージ耐量 (J/cc)
実施例1	1500	$+3 \times 10^{-3}$	2.7	650
実施例2	780	$+2 \times 10^{-3}$	3.4	850
実施例3	750	-9×10^{-2}	2.8	650
実施例4	790	$+5 \times 10^{-3}$	3.3	840
比較例	500	-9×10^{-2}	2.0	500

この表から分かる様に、本発明の酸化物抵抗体は、比較例に比べて、単位体積あたりの熱容量が大きく、大きなサージ耐量を有する。また、実施例1、実施例2および実施例4の酸化物抵抗体は、正の温度係数を有する。従って、この抵抗体は、遮断器の小型化および信頼性の確保に有用である。尚、この表における比較例としては、従来のアルミナ-炭素-粘土系の焼結体からなる抵抗体を用いた。

[発明の効果]

以上の様に、本発明によれば、単位体積あたりの熱容量が大きく、十分なサージ耐量を有する酸化物抵抗体を提供することができる。